

XP-002288362

AN - 2002-633362 [68]

AP - KR20000047105 20000816; [Previous Publ. KR2002014054]

CPY - ULSA-N

- UYUL-N

DC - A23

FS - CPI

IC - C08L77/12

IN - JUNG H M; CHUNG H M

MC - A05-E02 A05-F01B2 A07-A03A A07-A03C A07-A04C A07-A04E A07-A05

PA - (ULSA-N) ULSAN IND EDUCATION FOUND

- (UYUL-N) UNIV ULSAN

PN - KR384091 B 20030514 DW200359 C08L77/12 000pp

- KR2002014054 A 20020225 DW200268 C08L77/12 000pp

PR - KR20000047105 20000816

XA - C2002-178843

XIC - C08L-077/12

AB - KR2002014054 NOVELTY - A shape memory resin composition and its using method are provided, to allow the shape recovery temperature to be changed by controlling the mixing ratio of the resin composition.

- DETAILED DESCRIPTION - The shape memory resin composition comprises 3-90 wt% of polyaliphatic ester-polyamide block copolymer which contains 2.5-99 wt% of the polyamide segment and whose polyaliphatic ester segment is represented by $-(\text{CO}-(\text{CH}_2)_x\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_y\text{O}-)_n$ or $-(\text{CO}-(\text{CH}_2)_z\text{O}-)_n$ or their copolymer, wherein $x+y$ is an integer of 2-24 and z is an integer of 1-12; and 10-97 wt% of a polymer compatible with polyaliphatic ester. The stationary phase is the polyamide segment, and the shape recovery reference temperature is the glass transfer temperature of the homogeneous mixture phase of the polyaliphatic ester and the polymer compatible with polyaliphatic ester. Preferably the polymer is a phenoxy resin, poly(vinyl chloride) or polycarbonate.

- (Dwg.0/0)

IW - SHAPE MEMORY RESIN COMPOSITION METHOD

IKW - SHAPE MEMORY RESIN COMPOSITION METHOD

INW - JUNG H M; CHUNG H M

NC - 001

OPD - 2000-08-16

ORD - 2002-02-25

PAW - (ULSA-N) ULSAN IND EDUCATION FOUND

- (UYUL-N) UNIV ULSAN

TI - Shape memory resin composition and use method thereof

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
C08L 77/12

(11) 공개번호 특2002-0014054
(43) 공개일자 2002년02월25일

(21) 출원번호 10-2000-0047105
(22) 출원일자 2000년08월16일

(71) 출원인 학교법인 울산공업학원
정몽준
울산 남구 무거2동 763-1

(72) 발명자 정한모
부산광역시동래구온천2동850-83번지1통3반

(74) 대리인 이병문

심사청구 : 있음

(54) 형상기억 수지조성물과 이의 사용방법

요약

본 발명은 폴리알리파틱에스테르-폴리아미드 블록공중합체를 제 1 성분으로 3~90 중량%와 폴리알리파틱에스테르와 상용성을 갖는 고분자를 제 2 성분으로 97~10 중량%를 혼합하여 만든 조성물로서 폴리아미드 세그먼트 영역을 고정 상으로하여 폴리알리파틱에스테르와 제 2 성분 고분자의 균일 혼합상의 유리전이온도를 형상회복 기준온도로 갖는 형상기억수지 조성물을 성형하여 제 1 형상의 성형체를 얻고, 물리적인 외력에 의한 변형으로 제 2의 성형체가 형성되면 제 2의 성형체를 유리전이온도 이상 상기 폴리아미드 세그먼트의 용융 온도 이하로 재가열하여 제 1 형상을 회복시키는 데 사용되는 형상기억 수지조성물 및 이의 사용 방법에 관한 것으로 조성성분의 다양한 혼합비율에 따라 다양한 사용목적에 알맞는 형상회복온도를 갖는 고분자 재료의 제조와 이의 사용이 가능하다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 형상기억 수지조성물 및 이의 사용방법에 관한 것이다. 더 상세하게는 성형된 수지를 특정 온도 이상에서 다른 형상으로 변화되거나 변화시킨 후, 변화된 형상을 특정온도 이상으로 가열하거나, 변화된 형상을 유지한 채 특정 온도 이하로 냉각시켜 변화된 형상을 고정시키고 이를 다시 특정 온도 이상으로 가열하여 원래 형상을 회복시킬 수 있는 수지 조성물 및 이의 사용방법에 관한 것이다.

온도 감응 형상기억 수지는 대부분 형상의 변형이 가능한 가역상과 애초 성형된 형상을 기억하는 고정상 등 두개의 상으로 구성된다. 결정상, 유리상, 가교점, 혹은 물리적 사슬의 엉킴 등이 고정상으로 이용된다. 가역상은 특정 온도 (형상회복 온도) 이상으로 가열하면 모듈러스가 급격히 감소하는 성질을 가져야하므로, 유리상의 유리전이온도 혹은 결정상의 녹는점 등이 형상회복온도로 이용된다. 예를 들면 트랜스-폴리이소프렌은 결정의 녹는점을 형상회복온도로 이용하고 사슬간 가교결합을 고정상으로 이용한 형상회복 수지의 제조에 이용할 수 있으며, 폴리노르보렌은 유리전이온도를 형상회복온도로 이용하고 사슬간 물리적 엉킴을 고정상으로 이용한 형상기억능 수지의 제조에 이용할 수 있다. 이 고분자들의 경우 트랜스-폴리이소프렌은 녹는점이 67℃이고, 폴리노르보렌은 유리전이온도가 35℃이므로, 형상회복온도가 해당 전이온도 (녹는점 혹은 유리전이온도)와 일치하는 용도에서만 적용이 가능하다. 그러나 형상기억능 수지는 용도에 따라 다양한 형상회복온도가 요구되므로, 용도에 적절한 전이온도를 갖는 새로운 수지의 수배 혹은 합성이 용이하지 않은 경우가 많다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 다양한 형상회복온도의 요구에 부응하는 다양한 전이온도의 설계가 용이한 형상기억 수지 조성물 및 이의 사용방법을 제공하고자 하는 것이다. 본 발명자는 두 고분자가 상용성을 갖는 경우 혼합물의 유리전이온도는 두 구성 고분자의 유리전이온도 사이의 온도 영역에서 조성에 따라 순차적으로 변화하는 점에 착안하여 수지의 혼합비에 따라 형상회복온도를 적절히 설계할 수 있는 형상기억능 수지 조성물을 개발함으로써 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 구성 및 작용

본 발명에 의하여, 폴리아미드 세그먼트가 블록공중합체 기준으로 2.5 내지 99 중량 %이고 폴리알리파틱에스테르 세그먼트가 하기 (식)으로 정의되는 폴리알리파틱에스테르-폴리아미드 블록공중합체를 제 1 성분으로 3~90 중량%와 폴리알리파틱에스테르와 상용성을 갖는 고분자를 제 2 성분으로 97~10 중량%를 혼합하여 만든 조성물로, 폴리아미드 세그먼트 영역을 고정상으로하여 폴리알리파틱에스테르와 제 2 성분 고분자의 균일 혼합상의 유리전이온도를 형상회복 기준온도로 갖는 형상기억수지 조성물이 제공된다.

(식) $-[-CO-(CH_2)_x-CO-O-(CH_2)_y-O-]_n-$ 혹은 $-[-CO-(CH_2)_z-O-]_n-$

혹은 이들의 공중합체

상기식에서 $x+y$ 는 2 내지 24이고 z 는 1 내지 12이다.

상기 블록공중합체에서 상기 폴리아미드 세그먼트가 바람직하게는 상기 블록공중합체 기준으로 10 내지 90 중량 %이다. 폴리아미드 세그먼트의 함량이 10%보다 적거나 90%보다 많은 경우에는 형상회복능이 감소한다.

상기 형상기억수지 조성물에서 제 1성분인 폴리알리파틱에스테르-폴리아미드 블록공중합체를 25~75 중량%, 제 2성분으로 폴리알리파틱에스테르와 상용성을 갖는 고분자를 75~25 중량%를 혼합하는 것이 바람직하다. 또한 블록공중합체의 폴리알리파틱에스테르 세그먼트가 상기 (식)으로 표시되는 폴리알리파틱에스테르에서 $x+y$ 는 6~16이고 z 가 3~8인 것이 바람직하고 특히 바람직하게는 폴리발레로락톤, 폴리카프로락톤, 폴리부티렌아디페이트 폴리프로필렌아디페이트 또는 폴리에틸렌아디페이트이다.

폴리아미드 세그먼트로는 녹는점이 100℃ 이상으로 고정상 역할을 할 수 있는 모든 폴리아미드가 적용 가능하다. 바람직하게는 나일론-6, 나일론-9, 나일론-12, 나일론-6,6, 나일론-6,9, 나일론-6,12 또는 이들의 공중합체이다. 혼합에 사용되는 제 2의 고분자는 페녹시 수지, 폴리염화비닐, 폴리카보네이트 등 폴리아리파틱에스테르 세그먼트와 상용성을 갖는 모든 고분자가 사용될 수 있으며, 가능한 유리전이온도가 높아 혼합물의 유리전이온도 설계 범위가 넓은 것이 좋다.

본 발명의 수지 조성물은 폴리아리파틱에스테르-폴리아미드 블록 공중합체, 폴리아리파틱에스테르 세그먼트와 상용성을 갖는 제 2의 고분자의 혼합물로, 이 혼합물은 폴리아리파틱에스테르 세그먼트와 제 2의 고분자가 혼합되어 균일상을 이루는 비결정 영역과 폴리아미드 세그먼트의 영역이 상분리된 구조를 갖는다. 폴리아리파틱에스테르 세그먼트와 제 2의 고분자의 균일 혼합상은 폴리아리파틱에스테르 세그먼트와 제 2의 고분자의 유리전이온도의 중간 영역에서 조성에 따라 변화하는 한 개의 유리전이온도를 가지며, 이 온도를 형상회복온도로 이용할 수 있다. 폴리아미드 세그먼트의 영역은 결정성을 가지며 형상을 기억하는 고정상으로 이용된다.

본 발명의 폴리아리파틱에스테르-폴리아미드 블록공중합체는,

- (1) 양 말단에 히드록실기와 같은 반응성 기를 갖는 분자량 300~10000범위의 알리파틱에스테르 올리고머와 양 말단에 아민기와 같은 반응성기를 갖는 분자량 300~10000범위의 폴리아미드 올리고머를 헥사메틸렌디이소시아네이트와 같이 양 말단에 이소시아네이트기와 같은 반응성기를 갖는 화합물로 사슬 연장시켜 합성하는 방법
- (2) 폴리아리파틱에스테르 사슬의 말단으로부터 폴리아미드 사슬을 성장시켜 합성하는 방법
- (3) 폴리아미드 사슬의 말단으로부터 폴리아리파틱에스테르 사슬을 성장시켜 합성하는 방법
- (4) 폴리아리파틱에스테르와 폴리아미드를 용융상태에서 에스테르-아미드 교환반응을 시켜 합성하는 방법 등 여러가지 블록공중합체의 합성방법을 응용하여 합성할 수 있다.

또한 본 발명에 의하여, 폴리아미드 세그먼트가 블록공중합체 기준으로 2.5 내지 99 중량 %이고 폴리아리파틱에스테르 세그먼트가 상기 식1인 폴리아리파틱에스테르-폴리아미드 블록공중합체를 제 1 성분으로 3~90 중량%와 폴리아리파틱에스테르와 상용성을 갖는 고분자를 제 2 성분으로 97~10 중량%를 혼합하여 만든 조성물로, 폴리아미드 세그먼트 영역을 고정상으로하여 폴리아리파틱에스테르와 제 2 성분 고분자의 균일 혼합상의 유리전이온도를 형상회복 기준온도로 갖는 형상기억수지 조성물로 캐스팅 또는 용융성형 등의 방법으로 제 1 형상의 성형체를 얻고, 물리적인 외력에 의한 변형으로 제 2의 성형체가 형성되면 제 2의 성형체를 유리전이온도 이상 상기 수지 조성물의 용융 온도 이하로 재가열하여 제 1 형상을 회복시키는 상기 형상기억 수지조성물의 사용 방법이 제공된다. 상기 블록공중합체에서 상기 폴리아미드 세그먼트가 바람직하게는 상기 블록공중합체 기준으로 10 내지 90 중량 %이다. 폴리아미드 세그먼트의 함량이 10%보다 적거나 90%보다 많은 경우에는 형상회복능이 감소한다. 상기 형상기억수지 조성물에서 제 1 성분인 폴리아리파틱에스테르-폴리아미드 블록공중합체를 25~75 중량%, 제 2 성분으로 폴리아리파틱에스테르와 상용성을 갖는 고분자를 75~25 중량%를 혼합하는 것이 바람직하다. 또한 블록공중합체의 폴리아리파틱에스테르 세그먼트가 상기 식으로 표시되는 폴리아리파틱에스테르에서 바람직하게는 $x+y$ 는 6~16이고 z 는 3~8이다. 이러한 폴리아리파틱에스테르의 예를 들자면 폴리발레로락톤, 폴리카프로락톤, 폴리부티렌아디페이트 폴리프로필렌아디페이트 또는 폴리에틸렌아디페이트이다. 폴리아미드 세그먼트로는 바람직하게는 나일론-6, 나일론-9, 나일론-12, 나일론-6,6, 나일론-6,9, 나일론-6,12 또는 이들의 공중합체이다. 혼합에 사용되는 제 2의 고분자는 페녹시 수지, 폴리염화비닐, 폴리카보네이트 등 폴리아리파틱에스테르 세그먼트와 상용성을 갖는 모든 고분자가 용융될 있으며, 가능한 유리전이온도가 높아 혼합물의 유리전이온도 설계 범위가 넓은 것이 좋다.

상기 물리적인 외력에 의한 변형으로 사용환경에 의한 변형 예를 들자면 섬유 세탁 등에 의한 변형과 같은 비의도적인 변형의 경우도 있으나 제 2의 성형체를 형성하기 위하여 임의적으로 물리적인 외력을 가할 수 있다. 이 때 제 2의 성형체를 형성하고 저온으로 급냉하여 제 2의 성형체를 고정하는 것이 바람직하다. 상기 물리적인 외력에 의한 변형은 유리전이온도 이상의 온도에서 이루어질 수도 있고 유리전이온도 이하의 온도에서 이루어질 수도 있다. 제 1 형상을 회복시키는 재가열 온도가 상기 제2의 성형체로의 변형온도보다 높은 온도에서 이루어지는 것이 회복속도에는 유리하다.

이하 실시예에 의하여 본 발명을 상세히 설명한다.

(실시예)

분자량 4000인 양 말단에 히드록실기를 갖는 폴리카프로락톤 올리고머와 분자량 1200인 양 말단에 아민기를 갖는 폴리아미드 (나일론-6와 나일론-6,6의 랜덤공중합체) 올리고머, 헥사메틸렌다이소시아네이트를 (히드록실기+아민기)/이소시아네이트기의 몰비가 1/1인 조건에서 반응시켜 폴리카프로락톤-폴리아미드 블록공중합체를 합성하였다. 폴리카프로락톤-폴리아미드 블록공중합체와 페녹시 수지를 무게 혼합비율 각각 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 및 0/100으로 메타-크레졸/N,N-디메틸포름아미드 혼합용매 (부피비 5/5)에 녹인 후, 80℃를 유지한 진공 건조기에서 하루동안 건조하여 각각의 혼합물을 얻었다. 혼합물의 열적성질을 시차주사열량계로 측정한 결과는 다음 표 1과 같다. 즉, 폴리카프로락톤 세그먼트와 페녹시 수지가 섞인 균일 혼합상의 유리전이온도는 두 구성 고분자의 유리전이온도 사이에서 조성에 따라 변화하는 양상을 보이며, 이는 혼합비에 따라 유리전이온도의 다양한 설계가 가능함을 보여준다. 또 폴리카프로락톤-폴리아미드 블록공중합체에서 폴리카프로락톤 세그먼트는 녹는점이 55℃인 결정상을 형성하나, 페녹시 수지가 50 중량% 이상 블렌딩된 경우는 이 녹는점이 관찰되지 않는 것은 폴리카프로락톤 세그먼트와 페녹시 수지의 균일 혼합상이 비결정성임을 보여준다. 50/50 블렌드물의 유리전이온도 35℃를 형상회복온도로 이용하고 녹는점이 162℃인 폴리아미드 세그먼트의 영역을 고정상으로 이용하는 경우의 형상기억능을 관찰하기 위하여, 시편을 50℃에서 500 mm/min 속도로 100% 인장한 후 상온으로 급냉시키고, 외부 응력을 제거한 후 이어서 다시 50℃로 가열하여 형상을 회복케하는 조작을 네차례 반복한 결과, 주어진 변형량의 회복 정도가 1차에서는 88%, 2차에서는 84%, 3차에서는 83%, 4차에서는 83%로, 두번째 이후는 거의 일정한 회복 정도를 보였다.

표 1. 폴리카프로락톤-폴리아미드 블록공중합체/페녹시 수지 혼합물의 열적 성질

혼합 무게비	유리전이온도(℃)	폴리카프로락톤	나일론 세그먼트의
		세그먼트의 녹는점(℃)	녹는점(℃)
100/0	-57	55	183
75/25	-5	45	173
50/50	35	-	162
25/75	62	-	145
0/100	91	-	-

발명의 효과

본 발명에 의하여 조성성분의 다양한 혼합비율에 따라 다양한 사용목적에 알맞은 형상회복온도를 갖는 고분자 재료의 제조와 이의 사용이 가능하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

폴리아미드 세그먼트가 블록공중합체 기준으로 2.5 내지 99 중량 %이고 폴리알리파틱에스테르 세그먼트가 하기 (식)으로 정의되는 폴리알리파틱에스테르-폴리아미드 블록공중합체를 제 1 성분으로 3~90 중량%와 폴리알리파틱에스테르와 상용성을 갖는 고분자를 제 2 성분으로 97~10 중량%를 혼합하여 만든 조성물로, 폴리아미드 세그먼트 영역을 고정상으로하여 폴리알리파틱에스테르와 제 2 성분 고분자의 균일 혼합상의 유리전이온도를 형상회복 기준온도로 갖는 형상기억수지 조성물.

(식) $-[-CO-(CH_2)_x-CO-O-(CH_2)_y-O-]_n-$ 혹은 $-[-CO-(CH_2)_z-O-]_n-$

혹은 이들의 공중합체

상기식에서 $x+y$ 는 2 내지 24이고 z 는 1 내지 12이다.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 상기 폴리아미드 세그먼트가 상기 블록공중합체 기준으로 10 내지 90 중량 %인 폴리알리파틱에스테르-폴리아미드 블록공중합체를 제 1 성분으로 25~75 중량%와 폴리알리파틱에스테르와 상용성을 갖는 고분자를 제 2 성분으로 75~25 중량%를 혼합하여 만든 형상기억수지 조성물.

청구항 3.

제 2항에 있어서, 상기 제 1 성분의 블록공중합체의 폴리알리파틱에스테르 세그먼트가 상기식에서 $x+y$ 는 6~16이고 z 는 3~8이고 상기 제 2 성분이 페녹시 수지, 폴리염화비닐 또는 폴리카보네이트인 형상기억수지 조성물.

청구항 4.

제 3항에 있어서, 상기 제 1 성분의 블록공중합체의 폴리알리파틱에스테르 세그먼트가 폴리발레로락톤, 폴리카프로락톤, 폴리부티렌아디페이트 폴리프로필렌아디페이트 또는 폴리에틸렌아디페이트이고 폴리아미드 세그먼트가 나일론-6, 나일론-9, 나일론-12, 나일론-6,6, 나일론-6,9, 나일론-6,12 또는 이들의 공중합체인 형상기억수지 조성물.

청구항 5.

제 4항에 있어서, 상기 폴리알리파틱에스테르가 폴리카프로락톤인 형상기억수지 조성물.

청구항 6.

폴리아미드 세그먼트가 블록공중합체 기준으로 2.5 내지 99 중량 %인 폴리알리파틱에스테르-폴리아미드 블록공중합체를 제 1 성분으로 3~90 중량%와 폴리알리파틱에스테르와 상용성을 갖는 고분자를 제 2 성분으로 97~10 중량%를 혼합하여 만든 조성물로, 폴리아미드 세그먼트 영역을 고정상으로하여 폴리알리파틱에스테르와 제 2 성분 고분자의 균

일 혼합상의 유리전이온도를 형상회복 기준온도로 갖는 형상기억수지 조성물을 성형하여 제 1 형상의 성형체를 얻고, 물리적인 외력에 의한 변형으로 제 2의 성형체가 형성되면 제 2의 성형체를 유리전이온도 이상 상기 폴리아미드 세그먼트의 용융 온도 이하로 재가열하여 제 1 형상을 회복시키는 상기 형상기억 수지조성물의 사용 방법.

청구항 7.

제 6항에 있어서, 상기 물리적인 외력에 의한 변형으로 제 2의 성형체가 형성됨에 있어서 임의적으로 물리적인 외력을 가하여 변형시켜 제 2의 성형체를 형성하고 저온으로 급냉하여 제 2의 성형체를 고정하는 것을 특징으로 하는 상기 형상기억 수지조성물의 사용 방법.

청구항 8.

제 6항에 있어서, 상기 물리적인 외력에 의한 변형으로 제 2의 성형체가 형성됨에 있어서 유리전이온도 이상의 온도에서 변형됨을 특징으로 하는 상기 형상기억 수지조성물의 사용 방법

청구항 9.

제 8에 있어서, 상기 제 1 형상을 회복시키는 재가열 온도가 상기 제2의 성형체로의 변형온도보다 높은 온도에서 이루어지는 형상기억 수지조성물의 사용 방법.